

12-26-2018

Synthesis of 2,5-dimethylhexine-3-diol-2.5 by a heterogeneous catalytic method and its some physical and chemical properties .

A.T Umrzokov

Senior Lecturer, Department of Chemical Technology, Navoi State Mining Institute

B.F Muhiddinov

Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department "Chemical Technology" Namangan State Mining University

H.M Vopoev

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head. Department "Chemical Technology", Namangan State Mining Institute

S.E Nurmonov

Head Department "General Chemistry", National University of Uzbekistan.

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm>

 Part of the [Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Umrzokov, A.T; Muhiddinov, B.F; Vopoev, H.M; and Nurmonov, S.E (2018) "Synthesis of 2,5-dimethylhexine-3-diol-2.5 by a heterogeneous catalytic method and its some physical and chemical properties .," *Chemical Technology. Control and Management*: Vol. 2018 : Iss. 4 , Article 3.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm/vol2018/iss4/3>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemical Technology. Control and Management by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

Synthesis of 2,5-dimethylhexine-3-diol-2.5 by a heterogeneous catalytic method and its some physical and chemical properties .

Cover Page Footnote

Tashkent State Technical University, SSC «UZSTROYMATERIALY», SSC «UZKIMYOSANOAT», JV «SOVPLASTITAL», Agency on Intellectual Property of the Republic of Uzbekistan

Erratum

?????



УДК 362.546.32

A.T.UMRZOKOV, B.F.MUHIDDINOV, H.M.VOPOEV, S.E.NURMONOV

SYNTHESIS OF 2,5-DIMETHYLHEXINE-3-DIOL-2.5 BY A HETEROGENEOUS CATALYTIC METHOD AND ITS SOME PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 ни гетероген каталитик усулда ацетон ва ацетилендан мис-висмут-никель-каолин (МВНК) мис-висмут-никель-бентонит (МВНБ) катализаторлари иштирокида ҳосил бўлиши ва унга катализаторлар миқдори ва табиати ҳамда ҳароратнинг таъсири натижалари, физик-кимёвий доимийлар келтирилган. Квант-кимёвий ҳисоблар келтирилган ва уларнинг асосида молекулаларнинг реакция марказлари кўрсатилган.

Таянч сўзлар: гетероген-каталитик таъсир ўтказиш жараёни, ацетилен, оцетон, молекулаларнинг реакция марказлари, катализатор, реакция температураси.

Изучены процессы гетерогенно-каталитического взаимодействия ацетилена и ацетона с образованием 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 с использованием медь-висмут-никель-каолиновых (МВНК) и медь-висмут-никель-бентонитовых (МВНБ) катализаторов, а также проанализированы результаты влияния природы, количества катализаторов и температуры реакции и приведены физико-химических константы. Проведены кванто-химические расчеты и на их основании показаны реакционные центры молекул.

Ключевые слова: процесс гетерогенно-каталитического взаимодействия, ацетилен, оцетон, реакционные центры молекул, катализатор, температура реакции.

The article examines the processes of heterogeneous-catalytic interaction of acetylene and acetone with the formation of 2,5-dimethylhexin-3-diol-2,5 using copper-bismuth-nickel-kaolin (MVNK) and copper-bismuth-nickel-bentonite (MVNB) catalysts physicochemical constants were determined depending on their nature, content and temperature of the reactions. Quantum-chemical calculations were carried out and the reaction centers of the molecules were shown on their basis.

Keywords: process of heterogeneous catalytic interaction, acetylene, ocetone, reaction centers of molecules, catalyst, reaction temperature.

Ацетиленовые спирты применяются в качестве ингибиторов коррозии, вспомогательного средства при обработке металлов, интермедиата в процессах получения витамина А и пестицидов. Они также применяются в качестве промежуточных продуктов при синтезе многих полезных целевых веществ, в частности, в области синтеза витаминов, каротеноидов и других веществ.

Ранее в работах [1-2] синтезированы ацетиленовые спирты жидкофазным методом, которые содержат в своем составе ненасыщенные углеводороды с тройной связью; из-за этого они легко олигомеризуются и полимеризуются в процессе синтеза, образуя смолообразные и твердые продукты, уменьшая выход основного продукта.

Известно, что соединения меди, никеля, висмута, ртути образуют с ацетиленом π -комплексы, и поэтому они широко используются в качестве катализаторов в различных реакциях ацетиленовых углеводородов.

Основываясь на методе Реппе [3] по исследованию свойств синтезированных соединений, нашу работу посвятели синтезу 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 из ацетилена и ацетона в присутствии медь-висмут-никель-каолиновых (МВНК) и медь-висмут-никель-бентонитовых

(МВНБ) катализаторов при атмосферном давлении и при температуре 65-115°C, гетерогенно-каталитическим методом.

С учетом вышеизложенного нами приготовлено более 20 катализаторов, в которых в качестве носителей использовали каолин, бентонит, а в качестве активных компонентов катализатора соли меди, никеля и висмута.

Исследовано влияние температуры, природы и содержания катализаторов на выход 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5. Установлено, что увеличение содержания оксида меди в катализаторе приводит к увеличению скорости образования 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 в 1,14 раза. Содержание небольшого количества оксида висмута в составе катализатора ингибируют образование купрена, а количество оксида никеля увеличивает активность катализатора в 1,1 раза [4].

Образовавшийся 2-метилбутин-3-ола-2 быстро соединяется ещё с одной молекулой ацетона, образуя 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5.

Исследование ацетиленида меди с добавками никеля и висмута в процессе синтеза 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 показало, что с увеличением содержания активных компонентов на катализаторе увеличивается производительность процесса, выход основного продукта, а также скорость реакции. Результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость выхода 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 от температуры

№ п/п	Наименование катализатора	Состав катализатора, %	Температура, °C	Выход продукта, %
1	МВНК-3	CuO-40 Bi ₂ O ₃ -2,5 NiO-2,5 Каолин-55	65	69,16
			75	72,45
			85	74,74
			95	77,68
			105	79,15
			115	77,24
2	МВНБ-7	CuO-40 Bi ₂ O ₃ -2,5 NiO-2,5 бентонит-55	65	69,05
			75	72,14
			85	73,85
			95	76,45
			105	78,68
			115	76,16

Таблица 2

Химический состав каолина и бентонита

№. п/п	Наименование носителя	Химический состав										
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ti ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	Na ₂ O
1	Бентонит	14,27	58,25	0,36	4,37	0,5	2,07	3,62	0,18	0,14	1,2	2,25
2	Каолин	37	46	0,37	0,79	-	-	-	-	-	-	-

Как видно, из результатов исследования (табл.1), с увеличением температуры до 105°C увеличивается выход 2,5-диметилгексин-2-диола-2,5 до 79,15 %, а дальнейшее возрастание температуры приводит к уменьшению основного продукта.

Также исследовано влияние природы носителей на каталитическую активность катализаторов. Исследование показало, что в присутствии каолина выход 2,5-диметилгексин-2-диола-2,5 возрастает в присутствии бентонита. Это обусловлено большим содержанием оксида

алюминия (таблица 2), который влияет также на каталитическую активность при синтезе 2,5-диметилгексин-2-диола-2,5.

Кроме того исследовано влияние содержания активных компонентов в катализаторе на выход продукции. Результаты представлены в табл. 3.

Как видно из данных таблицы 3, выход 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 прямо пропорционален содержанию активных компонентов на катализаторе. Например, с увеличением содержания меди до 40 масс. % выход 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 возрастает до 79,15%, а дальнейшее увеличение содержания меди приводит к уменьшению основного продукта.

Таблица 3

Влияние природы и количества катализаторов на выход 2,5-диметилгексин-2-диола-2,5. Температура 105°C

№. п/п	Наименование катализатора	Состав катализатора(%)	Выход продукта, %
1	МВНК-1	CuO-20	62,74
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		Каолин-75	
2	МВНК-2	CuO-30	74,15
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		Каолин-65	
3	МВНК-3	CuO-40	79,15
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		Каолин-55	
4	МВНК-4	CuO-50	74,43
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		Каолин-45	
5	МВНБ-5	CuO-20	62,13
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		бентонит-75	
6	МВНБ-6	CuO-30	74,06
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		бентонит-65	
7	МВНБ-7	CuO-40	78,68
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		бентонит-55	
8	МВНБ-8	CuO-50	74,26
		Bi ₂ O ₃ -2,5	
		NiO-2,5	
		бентонит-45	

На рис. 1 представлена зависимость выхода 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 от природы катализатора и продолжительности реакций. Из результатов исследования видно, что с увеличением продолжительности реакций до 5-6 часов резко возрастает выход 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 до 70-75%, а дальнейшее увеличение времени приводит к плавному

образованию основного продукта. Анализ результатов исследований (рис.1 – кривые 3, 4) показывают, что с увеличением содержания меди в катализаторе резко возрастает скорость реакций на начальном этапе.

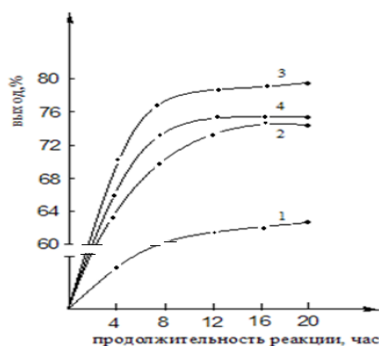


Рис.1. Зависимость выхода 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 от продолжительности реакции:
1-МВНК-1; 2-МВНК-2; 3-МВНК-3; 4-МВНК-4

Также сняты спектры ПМР и ИКС 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5.

В ПМР-спектре 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 наблюдается резонансный сигнал в виде дублета на основе спин-спинового взаимодействия протонов метильной группы (константа взаимодействия $J=6,6$ Гц). В центральной части спектра при 4,24 м.д. наблюдается более широкий синглетный сигнал протонов, относящийся к гидроксильной группе, при 4,56 м.д. наблюдается резонансный сигнал водорода -CH при гидроксильных группах.

В ИК-спектре 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 наблюдаются валентные колебания двух метильных групп в области $3000-2800$ и 1400см^{-1} , валентные колебания С-О- группы в области $1200-1100\text{см}^{-1}$, полосы поглощения, характерные для $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в области $2000-1950\text{см}^{-1}$, широкая полоса деформационных колебаний в области $3500-3350\text{см}^{-1}$, характеризует -ОН группы диола.

В процессе исследования определены некоторые физико-химические характеристики 2,5-диметил-гексин-3-диола-2,5; результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Некоторые физико-химические характеристики 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5

Структурная формула.	Брутто формула	M_m	Выход, %	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	Элементный анализ, %					
						Вычислено			Найдено		
						С	Н	О	С	Н	О
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	142	79,15	145	0,962	67,6	9,85	22,55	67,40	9,80	22,55

Также широко распространенной программой HyperChem полуэмпирическим кванто – химическим методом РМЗ для выявления активных реакционных центров исследованы 3D структуры, распределение зарядов и электронной плотности исходных (ацетилен и ацетон) и синтезированных (2,5-диметилгексин-3-диол-2,5) веществ.

В качестве примера приводим результаты изучения геометрии и электронного строения молекул 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5.

На рис. 2 приведена 3D структура 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5. По рисунку видно, что в ней C_1 , C_2 , C_5 и C_6 имеют sp^3 гибридизацию в тетраэдрическом положении, C_3 и C_4 имеют линейную структуру в положении sp -гибридизации.

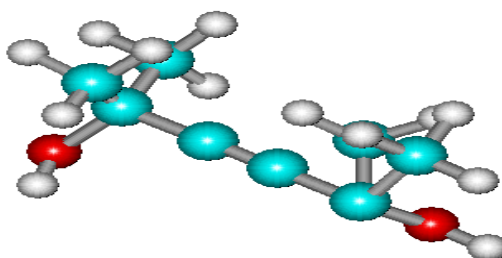


Рис. 2. 3D структура 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5.

Кроме того приведены распределения зарядов и электронной плотности по атомам в молекуле 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (рис.3 и рис.4). Сопоставление значений электронных зарядов выбранных молекул показало, что наибольшее количество отрицательного заряда в молекуле 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 сконцентрировано в атоме кислорода.

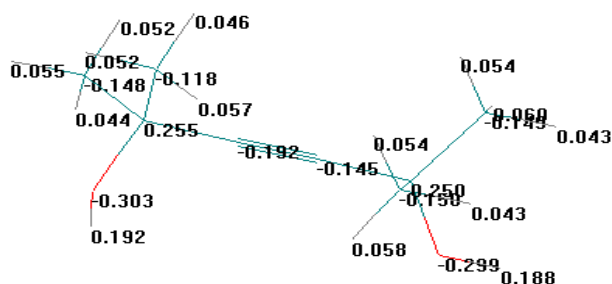


Рис. 3. Распределение зарядов в молекуле 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5.

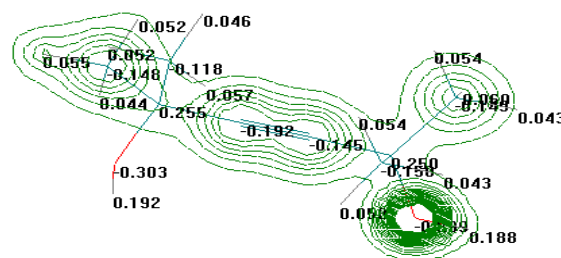


Рис.4. Распределение электронной плотности по атомам в молекуле 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5.

Нами также проведены кванто-химические расчеты (общей энергии, энергии образования, теплоты образования, энергии электрона, энергии ядра, дипольного момента, заряда атома кислорода), исходных (ацетилена и ацетона) и синтезированных соединений. Расчеты представлены в таблице 5.

Таблица 5

Кванто-химические расчеты исходных и синтезированных соединений

Квантово-химические параметры	Природа соединения		
	Исходные вещества		Синтезированные соединения
	Ацетилен	Ацетон	2,5-диметил-гексин-2-диола-2,5
Общая энергия, ккал/моль	-6489,10351	-17027,90	-40370,97
Энергия образования, ккал/моль	-391,2214355	-851,30	-2284,66
Теплота образования, ккал/моль	54,76256943	33,53	-69,0037
Энергия электрона, эВ	-12975,6523	-52674,70	-203242,04
Энергия ядра, ккал/моль	6486,549316	35646,80	162871,06
Дипольный момент(D)	0,01728	5,086	3,108
Заряд атома кислорода	-	-0,561	-0,299

Таким образом, на основании результатов исследования структуры, распределения зарядов, электронной плотности и энергетических характеристик выбранных молекул полуэмпирическим кванто-химическим методом выявлены реакционные центры используемых молекул, которые в

свою очередь использованы для конкретной координации исследуемых молекул компонентов реакций.

Экспериментальная часть

Получение ацетиленовых спиртов в паровой фазе в лабораторных условиях.

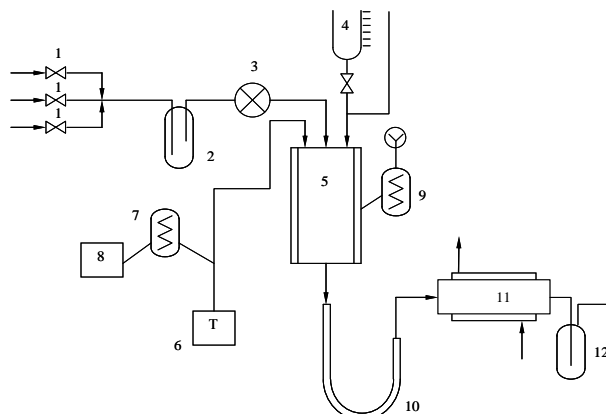


Рис.6. Принципиальная схема лабораторной установки для синтеза ацетиленовых спиртов.

1. Краны - 3 шт; 2. Ловушка; 3. Реометр; 4. Дозатор-капельная воронка; 5. Реактор; 6. Трансформатор; 7. Термопара; 8. Потенциометр; 9. Электрообогреватель; 10. Воздушный холодильник; 11. Холодильник Либбиха; 12. Поглотители - 4 шт: -последовательно.

Через кран 1, ловушку 2, реометр 3 в реактор 5 подавался ацетилен с азотом. К этой смеси через дозатор 4 – приливали с определённой скоростью ацетон. В верхнюю и нижнюю части реактора помещали около 100 см³ крошки битого фарфора, выполняющего функцию испарителя и между ними помещали катализатор, высота которого составляла 100 мм. Нагрев осуществляли с помощью электрообогревателя. Температуру процесса регулировали трансформатором 6, измеряли термопарой 7 и фиксировали потенциометром 8. Образовавшуюся парогазовую смесь охлаждали сначала в воздушном 10, а затем в водяном холодильнике 11 и собирали в поглотителях (4 шт.) 12. Через 24 часа подачу ацетилена в систему прекращали, её продували азотом, а катализатор регенерировали при температуре 425 – 450°C в течение 12 часов до тех пор, пока в отходящих газах содержание диоксида углерода не превышало 0,4 %. После вытеснения ацетилена из системы, подавали азотно-воздушную смесь.

References:

1. Vapoev H.M., Nurmanov S.E., Umarova J.R., Muhiddinov B.F. Tehnologicheskie parametry' sintezov na osnove butin-1-ola-3 // Jurnal Himicheskaya promy'shlennost' segodnya. -M. 2009. -№6. -S. 12-16.
2. Vapoev H.M., Sirliboev T.S., Muhiddinov B.F., Nurmonov S.E. Kinetika sinteza vinilovogo e`fira butin-1-ola-3. // U'zbekiston milliy universiteti kime' fakul'teti professor-u'kituvchilari va e'sh olimlarining ilmiy-amaliy konferenciya materiallari. -Toshkent, 2008. -B. 58-59.
3. Temkin O.N. Himiya acetilena. «Acetilenovoe derevo» v organicheskoy himii XXI veka.//Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal., tom 7, №6. 2001
4. Temkin O.N., SHestakov G.K., Treger YU.A. Acetilen. Himiya. Mehanizmy' reakciy. Tehnologiya. -M: Himiya, 1991

Умраков Абдулла Тоштемурович – старший преподаватель кафедры «Химическая технология» НГТИ;

Мухиддинов Баходир Фахриддинович – доктор химических наук, профессор
кафедры «Химическая технология» НГТИ;

Вапоев Хуснитдин Мирзоевич – кандидат технических наук, доцент,
Зав. кафедры «Химическая технология» НГТИ;

Нурмонов Сувонкул Эрхонович – Зав. кафедрой «Общая химия» Национального
университета Узбекистана.